

**Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija**

Vlatka Poturica
6728/PT

**Utjecaj obrade visokim hidrostatskim tlakom na reološka i
mehanička svojstva soka iz voća kaki (*Diospyros kaki*)**

ZAVRŠNI RAD

**Modul: Prehrambeno-procesno inženjerstvo 1
Mentor: Prof. dr. sc. Damir Ježek**

Zagreb, 2015.

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Zavod za procesno inženjerstvo

Laboratorij za tehnološke operacije

**Utjecaj obrade visokim hidrostatskim tlakom na reološka i mehanička svojstva soka iz voća
kaki (*Diospyros kaki*)
Vlatka Poturica 6728/PT**

Sažetak: U ovom radu ispitivan je utjecaj obrade visokim hidrostatskim tlakom na reološka i mehanička svojstva soka iz voća kaki (*Diospyros kaki*). Određivani parametri su pH, gustoća, viskoznost, raspodjela veličine čestica, boja i tekstura. Nakon mjesec dana mjerenja su ponovljena, kako bi potvrdili upotrebu tlaka kao alternativnu metodu sterilizaciji temperaturom. Pripremljeni uzorci tretirani su visokim hidrostatskim tlakom od 200, 300 i 400MPa u trajanju od 4 i 8 minuta.

Ispitivanjem utjecaja visokog hidrostatskog tlaka na reološka i mehanička svojstva soka voća kaki utvrđeno je da nema značajnije promjene u navedenim svojstvima. Tijekom skladištenja ista svojstva su uglavnom održana. Najbolja održivost svojstava ostvarena je djelovanjem tlaka od 300MPa u trajanju od 8min. Primjenom većeg tlaka dolazi do veće degradacije boje.

Na temelju rezultata, može se zaključiti da je visoki hidrostatski tlak dobra metoda tretiranja soka pri čemu izvorna reološka i mehanička svojstva ostaju očuvana, a trajnost je produljena. Najučinkovitijim pokazao se tretman tlakom od 300MPa kroz 8min.

Ključne riječi: visoki hidrostatski tlak, reološka i mehanička svojstva, pH-vrijednost, boja

Rad sadrži: 27 stranica, 21 slika, 13 tablica, 22 literaturnih navoda, 2 jednadžbe

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u: Knjižnica Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: Prof. dr.sc. Damir Ježek

Pomoć pri izradi: Sven Karlović, dr.sc.

Rad predan: lipanj, 2016

University of Zagreb

Faculty of Food Technology and Biotechnology

Undergraduate studies Food Technology

Department of Process Engineering

Laboratory for Unit Operations

Influence of high hydrostatic pressure on the rheological and mechanical properties of the juice from the fruit Japanese Persimmon (*Diospyros kaki*)

Vlatka Poturica 6728/PT

Abstract: The aim of this thesis was to examine the effect of treatment with high hydrostatic pressure on the rheological and mechanical properties of the juice from the fruit Japanese Persimmon (*Diospyros kaki*). Determined parameters are pH, density, viscosity, particle size distribution, color and texture. After a month the measurements are repeated to confirm the use of pressure as an alternative method of temperature sterilization. The prepared samples were treated with high hydrostatic pressure of 200, 300 and 400MPa in duration of 4 and 8 minutes.

By examining the impact of high hydrostatic pressure on the rheological and mechanical properties of fruit juice Japanese Persimmon it is determined that there are no significant changes in these properties. During storage the same properties are mainly held. Best sustainability of characteristics is achieved by pressure of 300 MPa for an 8min. Using a higher pressure leads to higher degradation of colors.

Based on the results, it can be concluded that the high hydrostatic pressure is a good method of treating juice with whom original rheological and mechanical properties remain intact, and durability is prolonged. The most effective treatment has proven to be a pressure of 300MPa through 8min.

Keywords: high hydrostatic pressure, rheological and mechanical properties, pH-value, color

Thesis contains: 27 pages, 21 figures, 13 tables, 22 references, 2 equations

Original in: croatian

Final work in printed and electronic (pdf format) version is deposited in: Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: Ph.D. Damir Ježek, Full professor

Technical support and assistance: Sven Karlović, *Ph.D.*

Thesis delivered: June, 2016

SADRŽAJ

1.UVOD.....	1
2.TEORIJSKI DIO	2
2.1. POVIJESNI RAZVOJ VISOKOG HIDROSTATSKOG TLAKA	2
2.1.1. PRINCIP VISOKOG HIDROSTATSKOG TLAKA.....	2
2.1.2. DJELOVANJE VISOKOG HIDROSTATSKOG TLAKA NA HRANU.....	2
2.2. VOĆE KAKI.....	3
2.3. DEKLARIRANJE VOĆNOG SOKA.....	4
3. EKSPERIMENTALNI DIO	4
3.1. MATERIJALI	4
3.1.1. UZORCI.....	4
3.1.2. PRIBOR I APARATURA	4
3.2. METODE RADA	5
3.2.1. PRIPREMA SOKA.....	5
3.2.2. PLAN EKSPERIMENTA	5
3.2.3. PROEDBA EKSPERIMENTA.....	6
3.2.4. ODREĐIVANJE VISKOZNOSTI.....	6
3.2.5. ODREĐIVANJE BOJE.....	7
3.2.6. ODREĐIVANJE TEKSTURE	9
3.2.7. ODREĐIVANJE pH-VRIJEDNOSTI	11
3.2.8. ODREĐIVANJE GUSTOĆE.....	11
3.2.9. ODREĐIVANJE RASPODJELE VELIČINE ČESTICA.....	12
4. REZULTATI	12
5. RASPRAVA	21
6. ZAKLJUČCI	24
7. REFERENCE	25

1. UVOD

Moderan način života orijentiran zdravlju potrošača i sportu potaknuo je prehrambene inženjere ka uvođenju alternativnih tehnologija za procesiranje hrane, kako bi se očuvala organoleptička svojstva i nutritivna vrijednost hrane. Pritom se koristi minimalno ili nimalo konzervansa (Balasubramaniam, Barbosa-Cánovas, Lelieveld, 2016.).

Obrada visokim hidrostatskim tlakom (high hydrostatic pressure - HHP) je nova tehnologija koja se u zadnjem desetljeću pojavila u prehrambenoj industriji. Glavne prednosti, kao što su trenutačno i homogeno djelovanje tlaka na tretirani proizvod te mogućnost rada na sobnim temperaturama, predstavljaju važan alat za provedbu blage obrade pakiranih ili nepakiranih proizvoda, primjenjiv za širok spektar prehrambenih proizvoda (Koutchma, 2014.). Visoki hidrostatski tlak alternativa je termičkom konzerviranju (pasterizaciji) i rezultira redukcijom broja mikroorganizama s minimalnim ili bez utjecaja na senzorska i nutritivna svojstva. Uzo ostale mikroorganizme, dolazi i do inaktivacije čestih uzroka mikrobiološke neispravnosti namirnica, poput *Salmonelle*, *E. coli*, i *L. monocytogenes* u tekućim i polutekućim proizvodima od voća ili povrća (Koutchma, 2014.).

Reološka svojstva ne mogu se predvidjeti, zbog kompleksnosti hrane kao sustava, te je za svaki prehrambeni proizvod potrebno zasebno istraživanje. Zbog navedenih spoznaja cilj ovog rada bio je odrediti utjecaj HHP-a na reološka i mehanička svojstva soka iz voća kaki (*Diospyros kaki*).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. POVIJESNI RAZVOJ VISOKOG HIDROSTATSKOG TLAKA (HHP)

Korištenje HHP za konzerviranje hrane datira u kasno 19. st. Tehnološki razvoj omogućio je korištenje uređaja pod tlakom, što je otvorilo nova neistražena područja. Industrijska primjena ima korijene u mehaničkom (parni stroj) i kemijskom (sintetička proizvodnja amonijaka) inženjerstvu (Balasubramaniam, Barbosa-Cánovas, Lelieveld, 2016.).

Upotreba HHP za konzerviranje prva je nova metoda nakon što je Nicolas Appert razvio metodu konzerviranja toplinom prije 200 godina. Visoki tlak ne ovisi o toplini, kemikalijama, aktivitetu vode ili niskim temperaturama kako bi uništio patogene mikroorganizme i uzročnike kvarenja (Balasubramaniam, Barbosa-Cánovas, Lelieveld, 2016.). Komercijalna upotreba HHP za konzerviranje hrane započela je u Japanu 1980-ih, ali tek u današnje vrijeme s napretkom tehnologije i materijala dolazi do značajnijih istraživanja i ulaska tehnologije na tržište.

2.1.1. Princip visokog hidrostatskog tlaka

Princip djelovanja HHP uređaja temelji se na pretpostavci da material podvrgnut visokim hidrostatskim tlakom slijedi izostatsko pravilo (tlak djeluje u svim točkama istovremeno i istom silom) bez obzira na veličinu i oblik. U skladu s time, tlak se jednolično i trenutačno prenosi kroz uzorak, bez obzira da li je on u direktnom kontaktu s tlačnim medijem, ili je u ambalaži. Vrijeme rada neovisno je o veličini, tj. volumenu uzorka (Koutchma, 2014.).

Obrada visokim hidrostatskim tlakom podrazumijeva korištenje tlakova u rasponu od 100 MPa do 1000 MPa, sa ili bez uvođenja topline izvana, a provodi se tako da se pakirana, ili nepakirana, hrana stavlja u posudu uređaja i tlači. Kao tlačno-prijenosni medij najčešće se koriste obična voda, etanol ili propilen-glikol (za ekstremnija temperaturna područja) (Koutchma, 2014.).

2.1.2. Djelovanje visokog hidrostatskog tlaka na hranu

Efekt djelovanja HHP na hranu slijedi Le Chateliereov zakon; sustav se pod djelovanjem neke sile mijenja kako bi smanjio silu koja na njega djeluje (Koutchma, 2014.). Sustav (hrana) teži uravnoteženju te sve reakcije (promjene faza, konformacije molekula) idu u smjeru smanjenja volumena, a ostale su inhibirane.

Tekući i polutekući proizvodi mogu se tlačiti do određene granice, tj. volumen vode će se smanjiti za oko 15% na 600 MPa. Zbog toga se koristi fleksibilna ambalaža.

Strukturne promjene unutar hrane temelje se na djelovanju tlaka na stanične strukture i prisutne polimere, a djeluje i na nekovalentne interakcije (vodikove veze, ionske veze) i smanjuje hidrofobni efekt (Koutchma, 2014.). Molekule pigmenata i aroma su male te ne sadrže vodikove i ionske veze, već kovalentne na koje HHP ne djeluje, pri čemu su boja i tekstura uglavnom sačuvane. Svježi okus zadržava se kroz daleko dulji vremenski period nego kod namirnica tretiranih konvencionalnim termičkim metodama, u optimalnim uvjetima skladištenja.

2.2. VOĆE KAKI

Kaki, lat. *Diospyros kaki* Lin., još se naziva i japanska jabuka, a u prijevodu znači "hrana bogova". Podrijetlom je iz Kine, gdje se uzgaja stoljećima, a postoji više od dvije tisuće različitih sorti. Boja ploda kreće se od žuto-narančaste do tamno narančasto-crvene. Opna ploda je prozirna, a ispod nje je mekano meso. Najbolji je onaj plod koji je pod rukom mekan. Od ploda kakija može se pripremiti sok i džem, ili se može koristiti u voćnim salatama, sladoledima.

Energetska vrijednost 100 g kakija iznosi oko 80 kcal, od čega 95% dolazi od ugljikohidrata, ostalo od proteina te masnoća u tragovima. Tako je u 100 g kakija, prisutno oko 19 g ugljikohidrata, to su glukoza i fruktoza u gotovo jednakom omjeru, te mala količina saharoze, dok kora i pulpa kakija sadrže oko 3,6 g vlakna. Proteina ima tek 0,6 g, ali njihov aminokiselinski sastav je odličan. Kaki sadrži relativno veliku količinu beta karotena i beta kriptoksantina, te vitamina C, umjerenu količinu vitamina B6, a od minerala je vrlo bogat izvor mangana (0,4 mg), bakra (0,1 mg) i kalija (161 mg). Kaki također sadrži polifenole koji djeluju kao antioksidansi. Kaki se preporučuje kod konstipacije, gastroenteritisa, poremećaja probave hrane i kod crijevnih upala. Neki smatraju da je dobro sredstvo za jačanje živčanog sustava i jetre.



Slika 1. Voće kaki

2.3. DEKLARIRANJE VOĆNOG SOKA

Voćni sok se proizvodi direktnom mehaničkom preradom jedne ili više vrsta zdravog, tehnološki zrelog, svježeg ili ohlađenog voća koje nije fermentiralo, ali može fermentirati. Boja, aroma, okus i miris voćnog soka moraju biti svojstveni voću od kojeg je sok proizveden. Aroma, pulpa i čestice voćnog tkiva koji su bili izdvojeni tijekom prerade mogu biti vraćeni istom soku. Također, neki sokovi sadrže aditive i pomoćne tvari, a dopušteno je i dodavanje vitamina, mineralnih tvari i tvari za zaslađivanje kako je propisano posebnim propisom o hrani za posebne prehrambene potrebe, sukladno Pravilniku o voćnim sokovima i nektarima te njima srodnim proizvodima [izdanog od strane MINISTARSTVA POLJOPRIVREDE, ŠUMARSTVA I VODNOGA GOSPODARSTVA na temelju članka 94. stavka 2. Zakona o hrani (»Narodne novine« broj 46/07, 84/08 i 55/11)].

Postoje tri vrste voćnih sokova, to su bistri, mutni i kašasti. Bistri sokovi se dobivaju bistrenjem i filtriranjem voćnog soka i imaju manji udio voća. Mutni sokovi se dobivaju filtriranjem voćnog soka uz dodatak čestica voća, a kašasti sokovi se ne filtriraju te sadrže puno čestica voća.

Pakiraju se u specijalnu, plastičnu i atraktivnu ambalažu. Sok kakija koji je obrađivan u ovom eksperimentu dobiven je mljevenjem kakija u kućnom sokovniku te je po konzistenciji mutni sok, jer je filtriran uz dodatak čestica voća.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJAL

3.1.1. UZORCI

700 mL 100% sok voća kaki

3.1.2. PRIBOR I APARATURA

Kućni sokovnik

HHP High Pressure ISO-LAB system- Stansted Fluid Power LTD

Digitalni pH-metar WTW- pH330i/SET

Teksturometar Stable Micro System - Texture Analyser TA.HD. Plus

Kolorimetar Konica Minolta- Spectrophotometer CD- 3500d

Viskozimetar Fungilab- Rotational Viscometer, Alpha Series

Gustoća Metler Toledo- DE40 Density Meter

Raspodjela čestica Malvern- Mastersizer 2000, Hydro 2000S

3.2. METODE RADA

3.2.1. PRIPREMA SOKA

Sok se priprema prema važećem Pravilniku o voćnim sokovima i nektarima te njima srodnim proizvodima [izdanog od strane MINISTARSTVA POLJOPRIVREDE, ŠUMARSTVA I VODNOGA GOSPODARSTVA na temelju članka 35. stavka 2. Zakona o hrani («Narodne novine» br. 117/03, 130/03, 48/04].

Voćni sok iz ovog rada dobiven je cijedenjem voća kaki u kućnom sokovniku, pri čemu je sok prolazio kroz filter mrežicu na kojoj je zaustavljena većina pokožice i krutih tvari pulpe, a mala količina koja je prošla nije se naknadno filtrirala.

3.2.2. PLAN EKSPERIMENTA

Tijekom eksperimenta korištena su četiri uzorka, od kojih su tri tretirana visokim hidrostatskim tlakom. Parametri tretiranja: tlak (200, 300, 400 MPa), vrijeme (4 i 8 min).

Tablica 1. Oznake uzoraka

OPIS UZORKA	OZNAKA UZORKA
Tlakom tretirani sok	A1
Tlakom tretirani sok	A2
Tlakom tretirani sok	A3
Tlakom netretirani sok- svježi sok	B

Tablica 2. Plan provedbe eksperimenta tretiranja visokim hidrostatskim tlakom

UZORAK	TLAK / MPa	VRIJEME / min
A1-a	200	4
A1-b		8
A2-a	300	4
A2-b		8
A3-a	400	4
A3-b		8
B	0	0

Tijekom analize mjerili su se sljedeći parametri: pH, gustoća, viskoznost, boja, raspodjela čestica, tvrdoća ploda kaki.

3.2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

Iz pripremljenih 700 mL 100 % soka kakija, uzeti su uzorci volumena 100 mL. Za generiranje visokog hidrostatskog tlaka korišten je uređaj Stansted Fluid Power LTD. Uzorci su tretirani šaržno različitim visokim hidrostatskim tlakom (200, 300, 400 MPa), u trajanju 4 i 8min, te je jedan uzorak netretiran. Pri svakom tretiranju uzorci su bili u jednakoj ambalaži - plastičnim bocicama volumena 100 mL. Kućište uređaja ispunjeno je propilen glikolom kao tlačno-prijenosnim medijem. Odmah nakon tretiranja, svim uzorcima su izmjereni sljedeći parametri: pH, gustoća, viskoznost, boja i raspodjela čestica.

Nakon mjesec dana ponovljena su mjerenja na istim uzorcima, koji su u međuvremenu skladišteni u hladnjaku na temperaturi od 4 °C.

Za potrebu mjerenja tvrdoće sirovog voća, plod kakija narezao se na komade dimenzija 1 x 1 x 1 cm.

3.2.4. ODREĐIVANJE VISKOZNOSTI

Viskoznost je trenje nastalo strujanjem fluida, zbog različitih brzina gibanja njegovih slojeva. Uzrok viskoznosti su međumolekulske sile kohezije u fluidu i adhezijske sile između fluida i krutog tijela kroz koje se strujanje odvija. Sila F na jedinicu površine (smično naprezanje) između dva sloja fluida proporcionalna je gradijentu relativne brzine v , to jest brzini kojom se relativna brzina gibanja mijenja od sloja do sloja dy (jednadžba 1):

$$\tau = \frac{F}{A} = -\eta * \frac{dv}{dy} \quad (1)$$

Fluidi koji se ponašaju sukladno jednadžbi (1) nazivaju se njutnovski fluidi. Koeficijent viskoznosti η naziva se dinamička viskoznost, a mjeri se u paskal-sekundama (Pas). Kinematička viskoznost (m^2s^{-1}) je viskoznost homogenog fluida kojemu je viskoznost 1 Pas i gustoća 1 kgm^{-3} . Međutim, postoji niz tekućina u industriji koje se ne mogu opisati jednadžbom (1). Te tekućine nazivaju se ne-njutnovske tekućine, a proučava ih grana znanosti reologija. Strujanje njutnovskih tekućina zove se viskozno strujanje, a strujanje ne-njutnovskih tekućina plastično strujanje. Ne-njutnovski fluidi dijele se u 3 grupe: vremenski neovisne ili stacionarne, vremenski ovisne ili nestacionarne i viskoelastične ili Maxwelllovske.

Strujanje fluida može biti laminarno ili turbulentno. Kod laminarnog strujanja fluid teče u paralelnim slojevima bez miješanja, a kod turbulentnog dolazi do miješanja slojeva.

Tekuća i polutekuća hrana pokazuju različita reološka ponašanja, od njutnovskog do viskoelastičnog. Tekuća hrana sadrži uglavnom niskomolekulske spojeve i neznčajnu količinu polimera te je za očekivati njutnovsko ponašanje. Međutim povećanjem količine polimera, povećava se viskoznost i poprima se ne-njutnovsko ponašanje. Teško je predvidjeti viskoznost tekuće hrane, jer je hrana kompleksan sustav različitih biokemijskih spojeva različitih struktura i udjela istih (Barnes, Hutton, Walters, 1989.).

Viskoznost vode pri 20°C iznosi $1,005 \times 10^{-3}$ Pas.

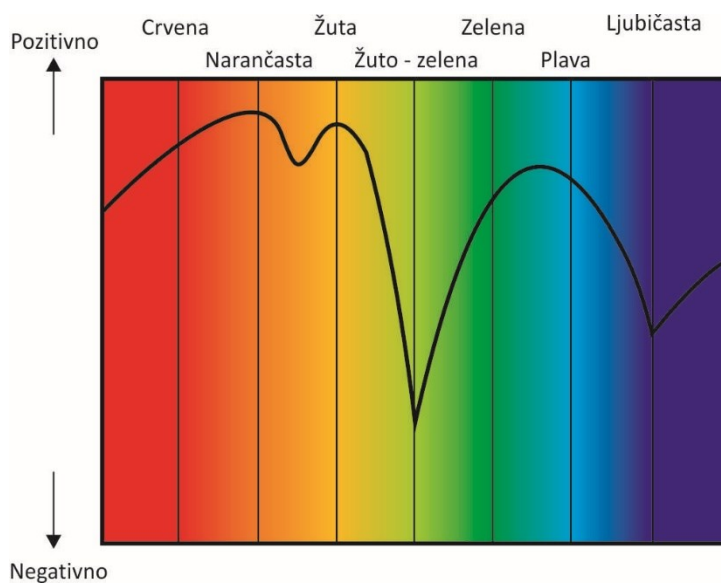
Uzorak se ulije u staklenu čašu od 100ml i stavi na postolje viskozimetra. Korišten je nastavak L3, koji pri brzini od 50 okretaja po minuti, mjeri viskoznost do 2400 Pas.

Nakon mjesec dana ponovljena su mjerenja na svim uzorcima.

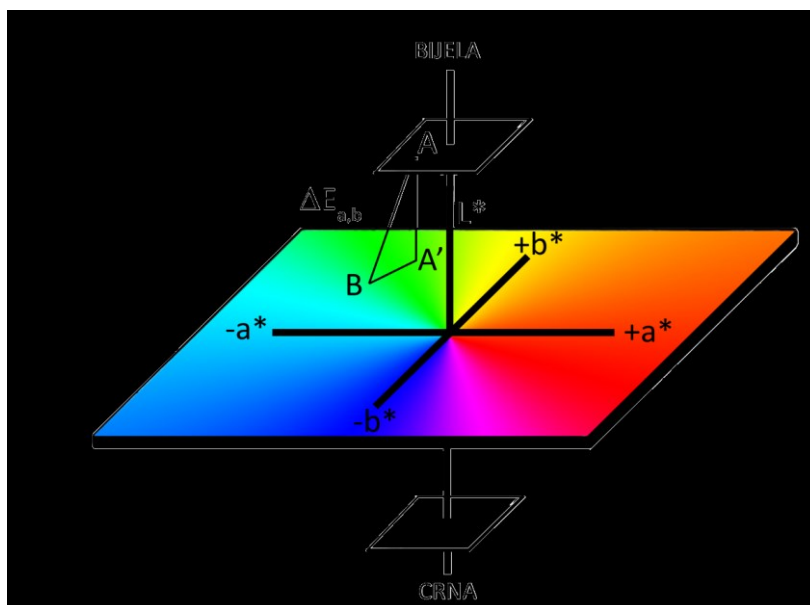
3.2.5. ODREĐIVANJE BOJE

Boja je jedan od prvih faktora koji potrošač primjećuje tijekom odabira proizvoda. Nijansa boje ovisi o stanju tj. kvaliteti sirovine, tehnološkoj obradi soka i skladištenju. Dokazano je da boja utječe na percepciju okusa, tako što je tamnija hrana intenzivnija od svjetlije (Kilcast, 2004.).

Za objektivno određivanje boje koriste se kolorimetri koji imaju mogućnost određivanja čitavog vidljivog spektra, a izražava se $L^*a^*b^*$ vrijednostima. L^* predstavlja svjetlinu, tj. skalu sive boje, pri čemu je vrijednost 0 potpuno crna boja, a 100 potpuno bijela. a^* ima raspon vrijednosti od -100 do +100, gdje negativne vrijednosti označavaju približavanje zelenoj boji ($a^*=-100$ predstavlja čistu zelenu boju), dok pozitivne vrijednosti označavaju približavanje crvenoj. b^* također ima isti raspon vrijednosti, s negativnim vrijednostima koje u -100 dosežu čisto plavu boju, te pozitivnim vrijednostima gdje +100 predstavlja čistu žutu boju. Kombinacijom a^* i b^* vrijednosti dobivamo boju materijala, pri čemu L^* predstavlja svjetlinu te boje.



Slika 2. Kvalitativna prezentacija utjecaja boje na sud potrošača



Slika 3. Određivanje boje $L^*a^*b^*$ vrijednostima

Na tržištu postoje slični proizvodi prihvaćeni od potrošača te je nužno poznavati boje tih proizvoda, referentne boje, kako bi vidjeli koliko novi proizvod odstupa od istih. Parametar ΔE^* pokazuje koliko neki proizvod odstupa od referentne boje, a izražava se jednačinom (2)

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L_{ref}^*)^2 + (a^* - a_{ref}^*)^2 + (b^* - b_{ref}^*)^2} \quad (2)$$

Tablica 3. Značenje razlika između izmjerene ΔE^* vrijednosti i referentne

ΔE^*	Značenje
0 – 0,5	Razlike u tragovima
0,5 – 1,5	Mala razlika
1,5 – 3,0	Primjetna razlika
3,0 – 6,0	Značajna razlika
6,0 – 12,0	Velika razlika
> 12,0	Vrlo velika razlika

Određivanje boje uzoraka 100%-tnog soka kakija vršilo se difuzno reflektirajućom spektrofotometrijom na kolorimetru CM-3500d (Konica-Minolta, Japan).

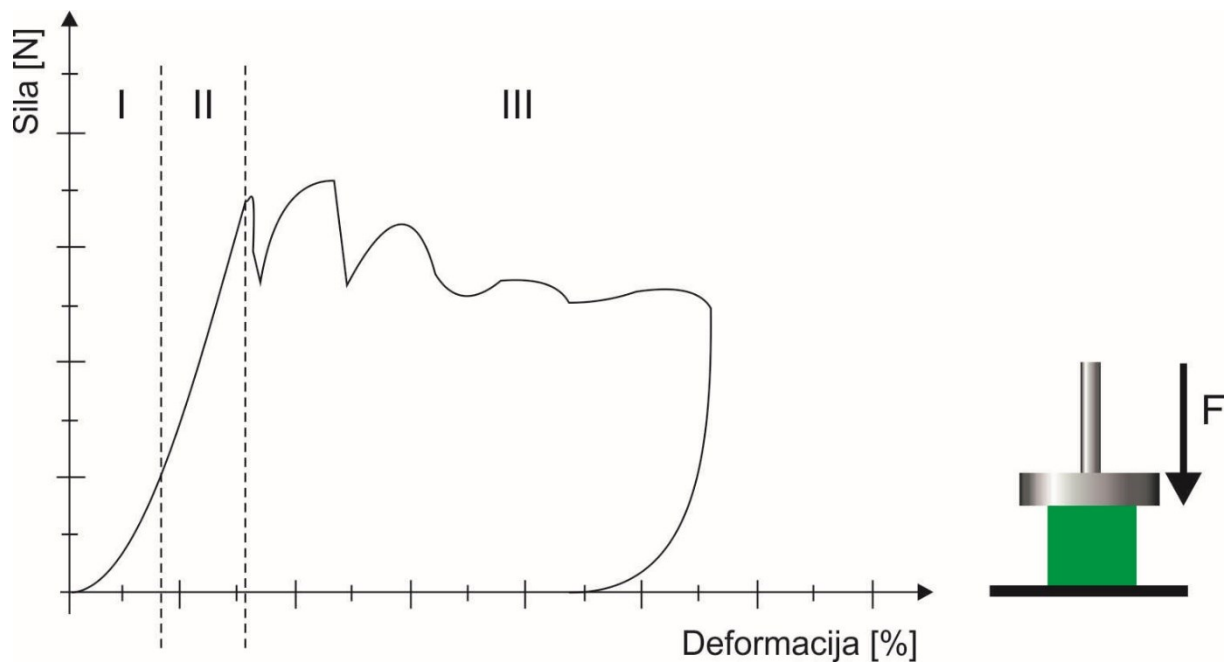
Uzorci su se redom stavljali u staklenu posudicu tako da prekrivaju cijeli otvor promjera 8mm te su se poklopili crnim valjkom maksimalne apsorbitivnosti svjetlosti. U programu Spectramagic NX izmjerene su vrijednosti $L^*a^*b^*$.

3.2.6. ODREĐIVANJE TEKSTURE

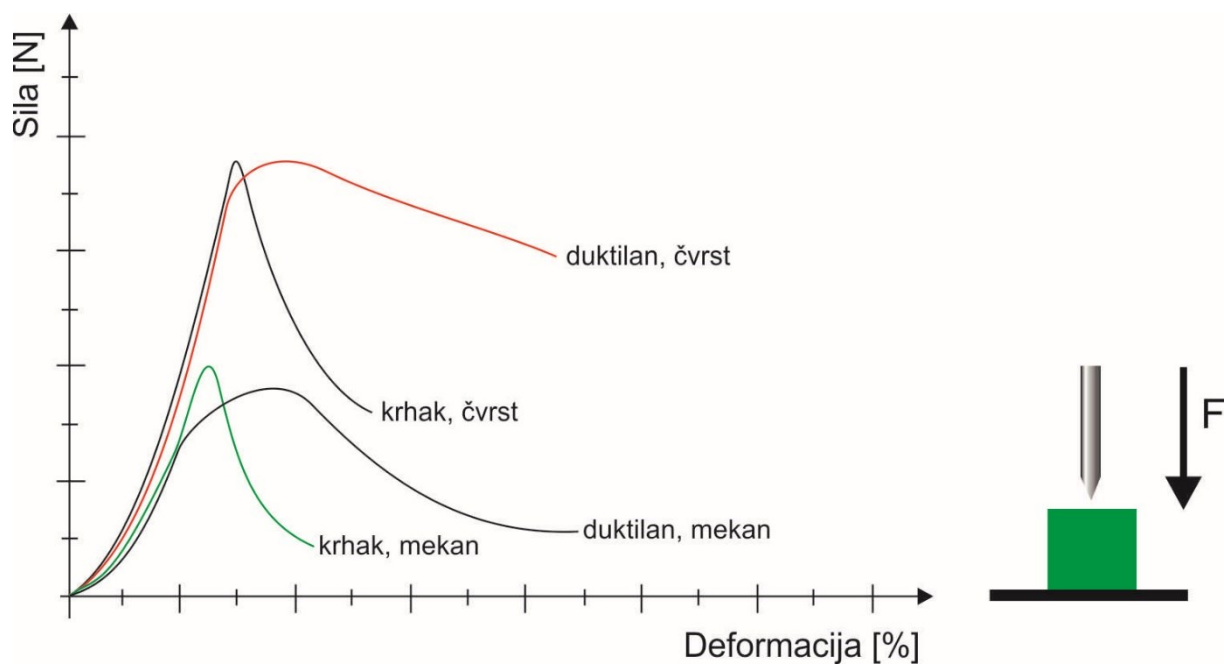
Tekstura je još jedan važan parametar o kojem ovisi prihvaćanje proizvoda kod potrošača. Komponente okusa nalaze se u matriksu stanica voća te se stanice moraju razoriti, kako bi komponente došle do receptora na jeziku. To otpuštanje komponenti povezano je sa načinom lomljenja hrane u ustima (Kilcast, 2004). Tekstura i struktura hrane vrlo su povezane, pri čemu mikro i makro-struktura određuju senzorsku percepciju i svaka promjena strukture nosi sa sobom promjenu percepcije kod potrošača.

Tekstura se određuje preko krivulje ovisnosti deformacije o sili (slika 4). U prvoj fazi materijal se ponaša elastično, pri čemu se nakon prestanka djelovanja sile još uvijek može vratiti u prvobitni položaj. U drugoj fazi dolazi do popuštanja materijala, a u zadnjoj fazi dolazi do pucanja materijala. Kod čvršćih materijala potrebna je veća sila za prodiranje u uzorak, mekani materijali doseći će točku pucanja pri manjim silama, a krhki materijali će se prelomiti odmah nakon točke pucanja. Duktilniji materijali značajno se savijaju pod pritiskom i kod njih niti ne mora doći do pucanja.

Mjerenje se provodi na tekstuometru Micro System- Texture Analyser TA.HD. Plus. Uzorak svježeg kakija dimenzija 1x1cm postavljen je ispod sonde debljine 4mm. Korištena mjerna čelija težila je 30 kg. Dolazna brzina sonde bila je 2 mm/s, a brzina testa također 2 mm/s. Brzina podizanja sonde nakon provedenog testa bila je 10 mm/s. Dubina penetracije sonde u uzorak iznosi 30 mm. A okvirna sila 20 g. Mjerenje je provedeno na 4 paralele.



Slika 4. Primjer krivulje ovisnosti deformacije ispitivanog materijala o primijenjenoj sili.



Slika5. Definiranje nekih svojstava materijala na temelju teksturne krivulje.

3.2.7. ODREĐIVANJE pH VRIJEDNOSTI

pH je mjera kiselosti voća, odnosno voćnih sokova, koja potječe od organskih kiselina i njenih kiselih soli, od kojih su najzastupljenije limunska, jabučna i vinska kiselina. Prema pH vrijednostima voće se dijeli u nekoliko skupina:

- 1.slabo kiseli proizvodi sa pH većim od 5
- 2.srednje kiseli proizvodi sa pH od 5 do 4,5
- 3.kiseli proizvodi sa pH od 4,5 do 3,5
- 4.jako kiseli proizvodi sa pH manjim od 3,5

Ukoliko dođe do mikrobiološkog kvarenja soka, dolazi do promjene kemijskog sastava što se očituje promjenom kiselosti soka. Mijenja se okus i miris, a često nastaje i talog

Tablica 4. Područje razvoja mikroorganizama prema pH području

GRUPA MIKROORGANIZAMA	pH
Plijesni	1,5-9
Kvasci	2-8,5
Bakterije octene kiseline	2,8-8
Bakterije mliječne kiseline	3-6,9
Crijeвне bakterije	3,9-9,1
Sporogene bakterije i stafilokoki	4,8-9,1

Mjerenje pH uzorka svježeg soka kakija te tretiranih uzoraka vršilo se pomoću digitalnog pH-metra WTW- pH330i/SET. Kombinirana elektroda uroni se u uzorak te se u trenutku stabilizacije pH očita na display-u uređaja.

Nakon mjesec dana ponovljeno je mjerenje na svim uzorcima.

3.2.8. ODREĐIVANJE GUSTOĆE

Gustoća je fizikalna veličina izražena kao omjer mase i volumena tijela, ili kemijske tvari. Opisuje kolika je masa tvari prisutna u jedinici volumena; što je veća, tijelo je gušće, tj. sadrži veću masu tvari u volumenu. Prema tome, SI jedinica za gustoću je kilogram po metru kubnom [kgm^{-3}]. Gustoća vode kod 20°C iznosi 998,2071 kgm^{-3} .

Uređaj za mjerenje gustoće korišten u ovom radu je Metler Toledo- DE40 Density Meter. Uzorak se injektira u uređaj te se gustoća očita na display-u. Nakon svakog mjerenja dio uređaja za mjerenje ispere se sa demineraliziranom vodom i etanolom, kako bi se uklonili eventualni zaostaci uzoraka na stijenkama.

Nakon mjesec dana ponovljena su sva mjerenja.

3.2.9. ODREĐIVANJE RASPODJELE VELIČINE ČESTICA

Kako bi dimenzije nekog tijela iskazali samo jednim brojem, koristi se metoda raspodjele veličine čestica. Sve čestice tvari poprimaju oblik kugle te im se određuje promjer (Rawle).

Na taj način mogu se izmjeriti dimenzije bilo kojeg 3D tijela pa tako i voćnog soka.

U Malvern- Mastersizer 2000 uređaju koristi se dio Hydro 2000S za određivanje veličine čestica. Kućište se napuni demineraliziranom vodom te se doda mala količina uzorka. Na ekranu računala pritisne se „Start“ i započinje mjerenje. Rezultati se obrađuju u Malvern softwareu te se prikazu u obliku grafa i tablice na ekranu računala.

Nakon mjesec dana ponovljena su sva mjerenja.

4. REZULTATI

Tablica 5. Viskoznost uzoraka mjerena odmah nakon tretmana HHP.

UZORAK	VISKOZNOST [Pas]
A1-a	912,5
A3-a	889,9
B	1577

Tablica 6. Viskoznost uzoraka mjerena nakon mjesec dana skladištenja.

UZORAK	VISKOZNOST [Pas]
A1-a	1101,9
A3-a	657,1
B	58,7

Tablica 7. pH vrijednost uzoraka nakon tretmana HHP.

UZORAK	pH
A1-a	6,26
A1-b	6,59
A2-a	5,96
A2-b	6,00
A3-a	5,12
A3-b	5,09
B	6,44

Tablica 8. pH vrijednost uzoraka soka nakon mjesec dana skladištenja.

UZORAK	pH
A1-a	4,82
A1-b	6,48
A2-a	6,13
A2-b	6,08
A3-a	5,61
A3-b	5,37
B	3,96

Tablica 9. Gustoća uzoraka soka odmah nakon tretmana HHP.

UZORAK	GUSTOĆA [kgm ⁻³]
A1-a	1053,7
A1-b	1048,0
A2-a	1037,6
A2-b	1030,8
A3-a	1033,3
A3-b	987,3
B	812,9

Tablica 10. Gustoća uzoraka soka nakon mjesec dana skladištenja.

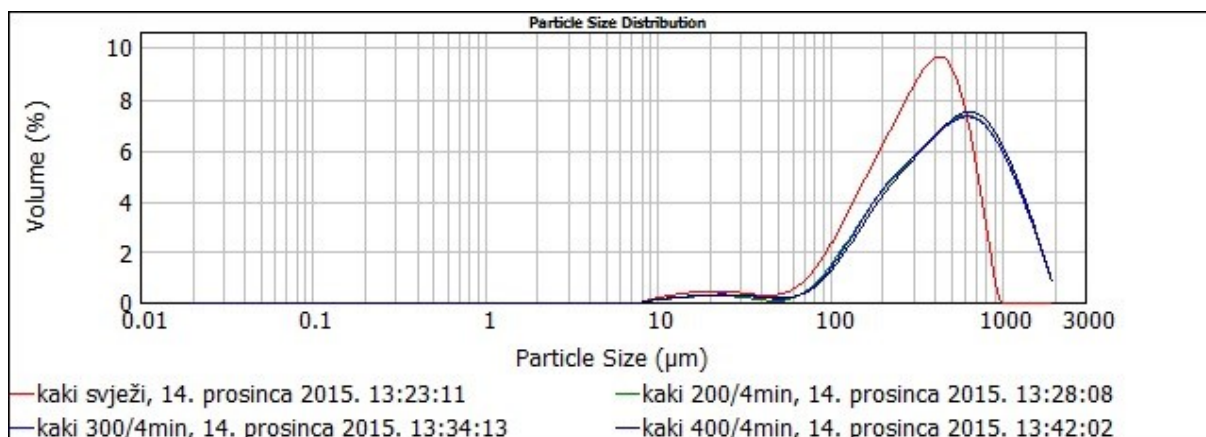
UZORAK	GUSTOĆA [kgm ⁻³]
A1-a	1065,1
A1-b	1051,8
A2-a	1056,5
A2-b	1058,2
A3-a	1060,8
A3-b	1011,7
B	1043,5

Tablica 11. Prosječna veličina čestica u uzorcima, nakon tretmana HHP.

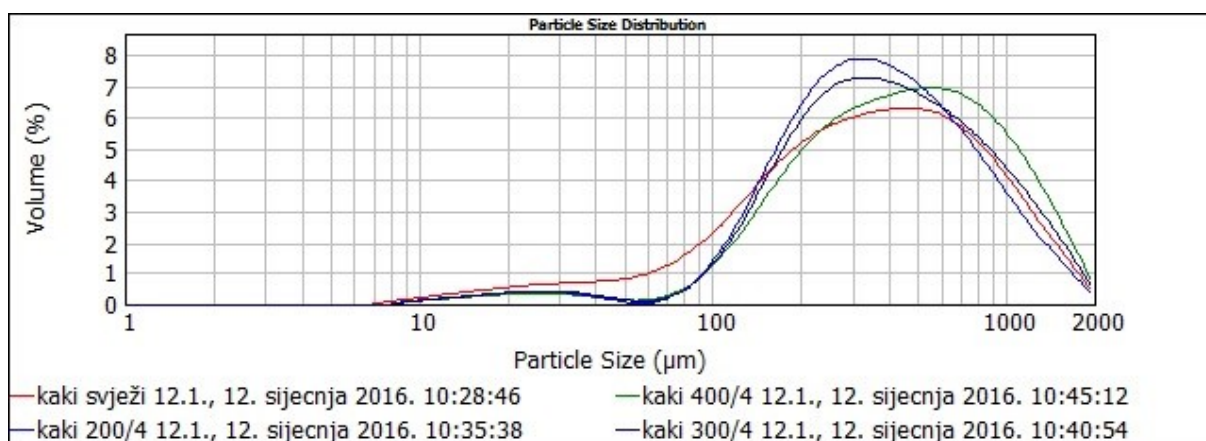
UZORAK	VELIČINA ČESTICA [μm]
A1-a	477,592
A2-a	444,935
A3-a	491,807
B	330,644

Tablica 12. Prosječna veličina čestica u uzorcima nakon mjesec dana skladištenja.

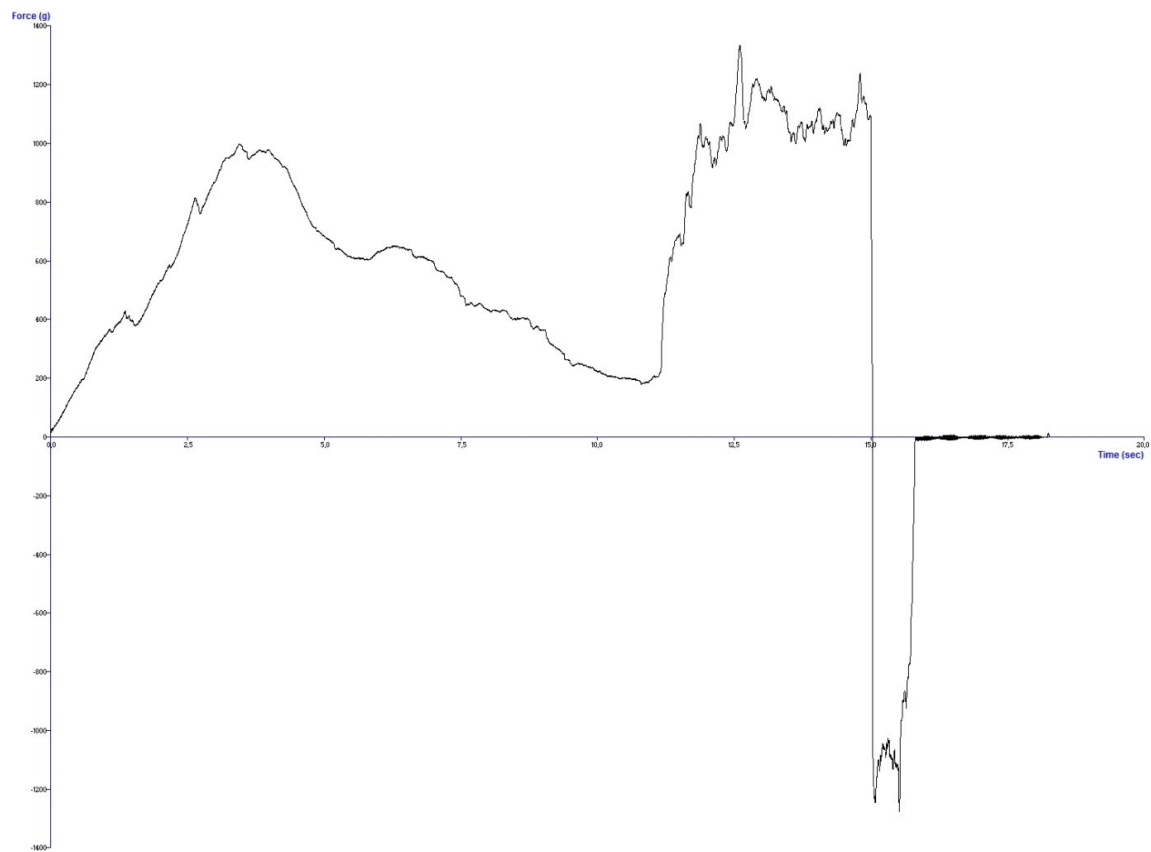
UZORAK	VELIČINA ČESTICA [μm]
A1-a	356,069
A2-a	381,536
A3-a	442,340
B	335,445



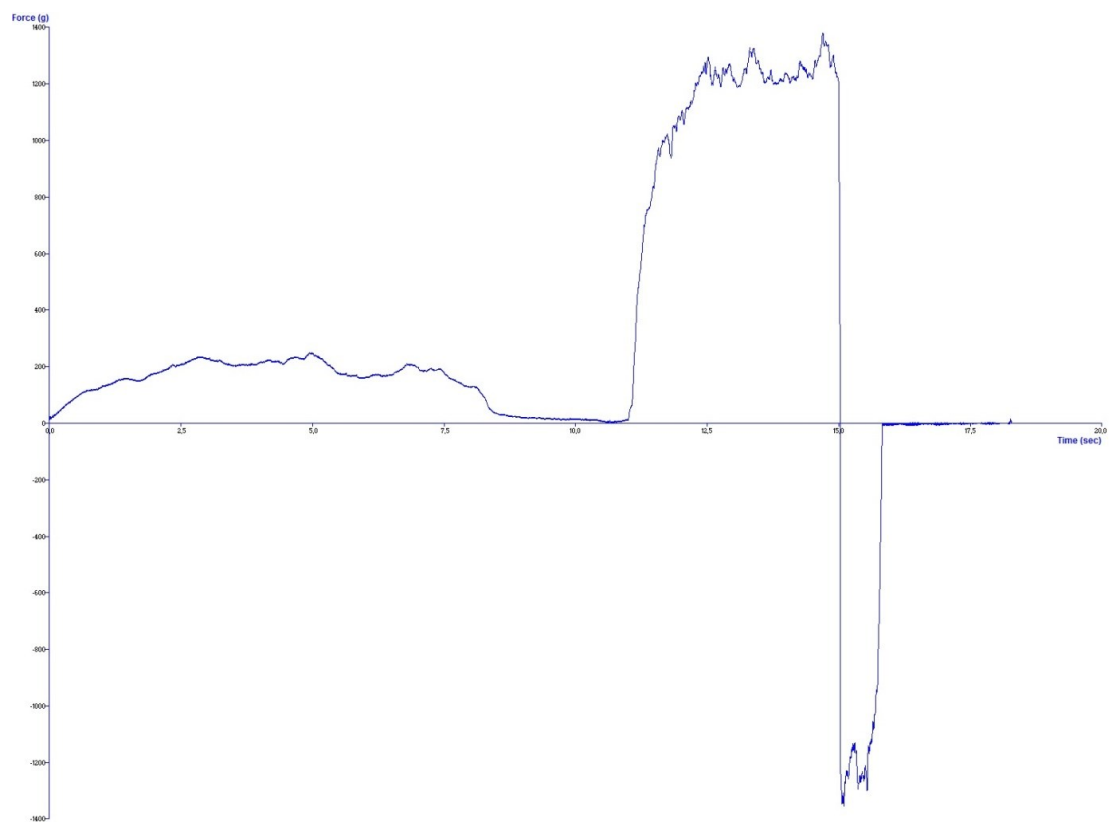
Slika 6. Raspodjela veličine čestica odmah nakon tretmana HHP



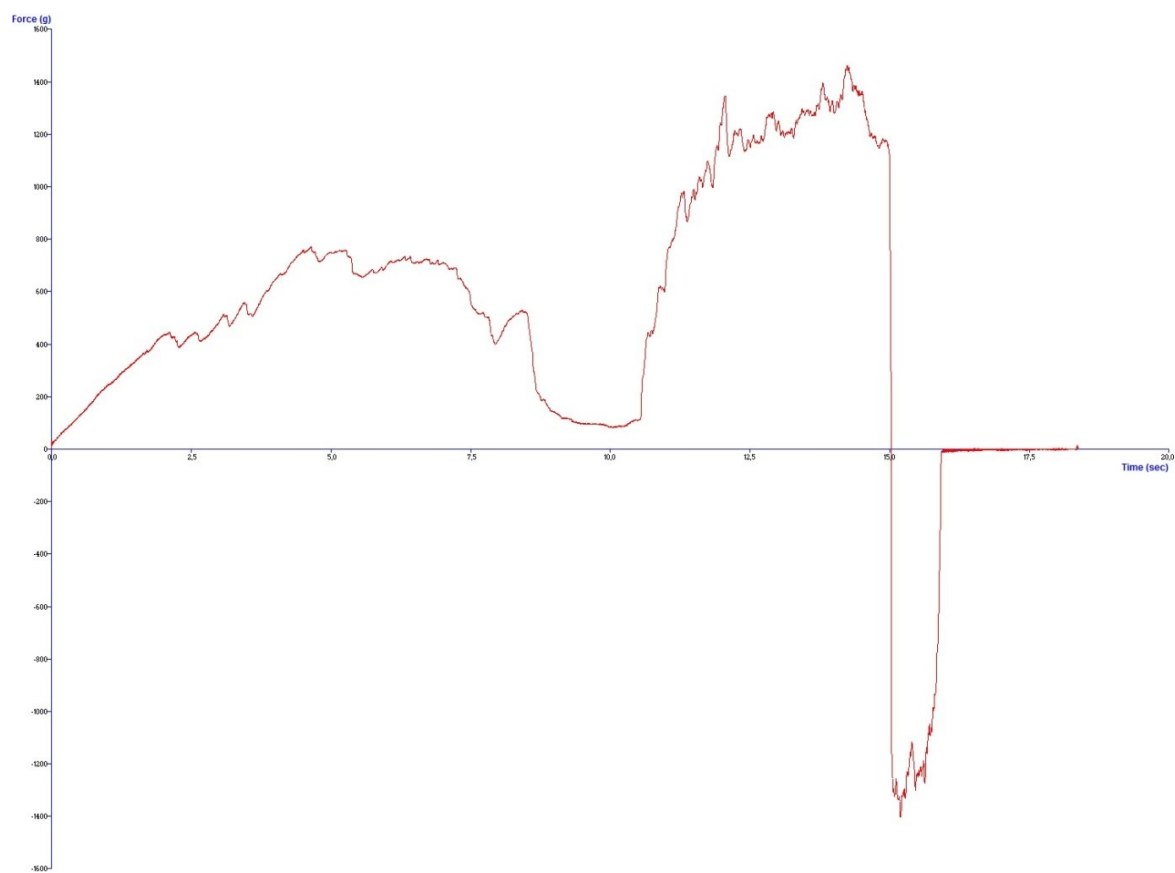
Slika 7. Raspodjela veličine čestica nakon mjesec dana skladištenja.



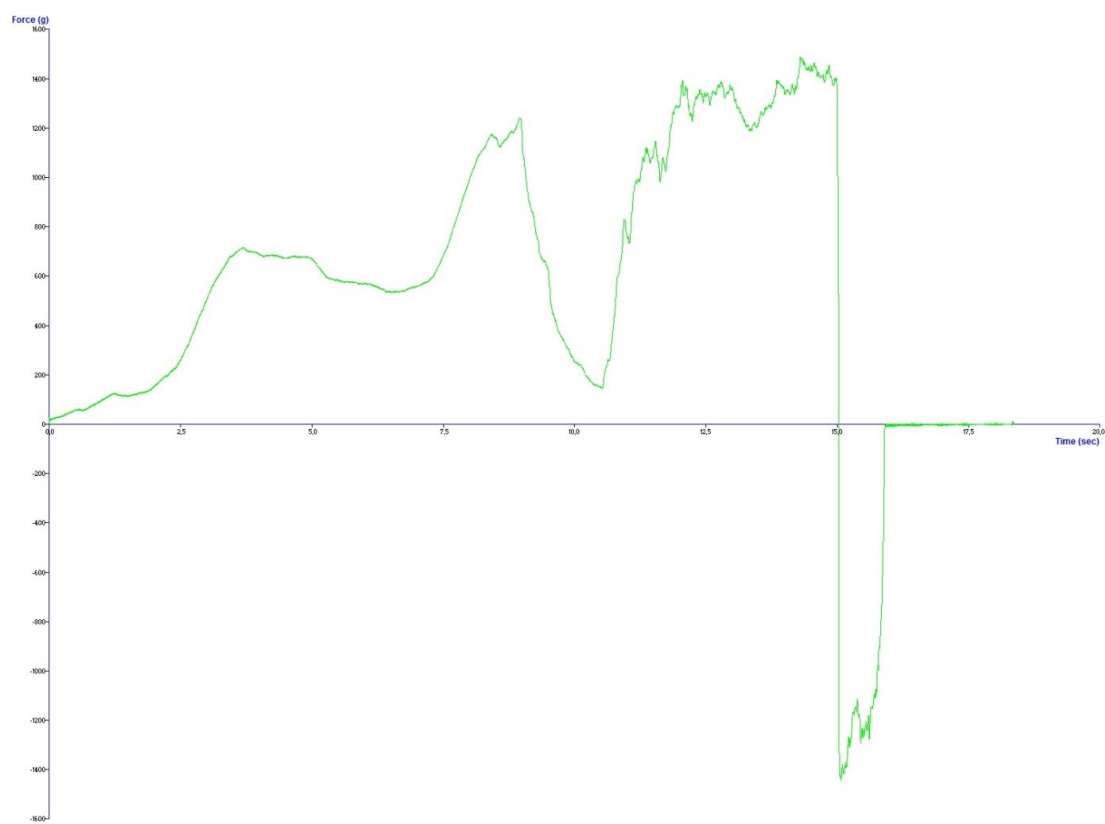
Slika 8. Određivanje teksturnih svojstava uzorka 1.



Slika 9. Određivanje teksturnih svojstava uzorka 2.



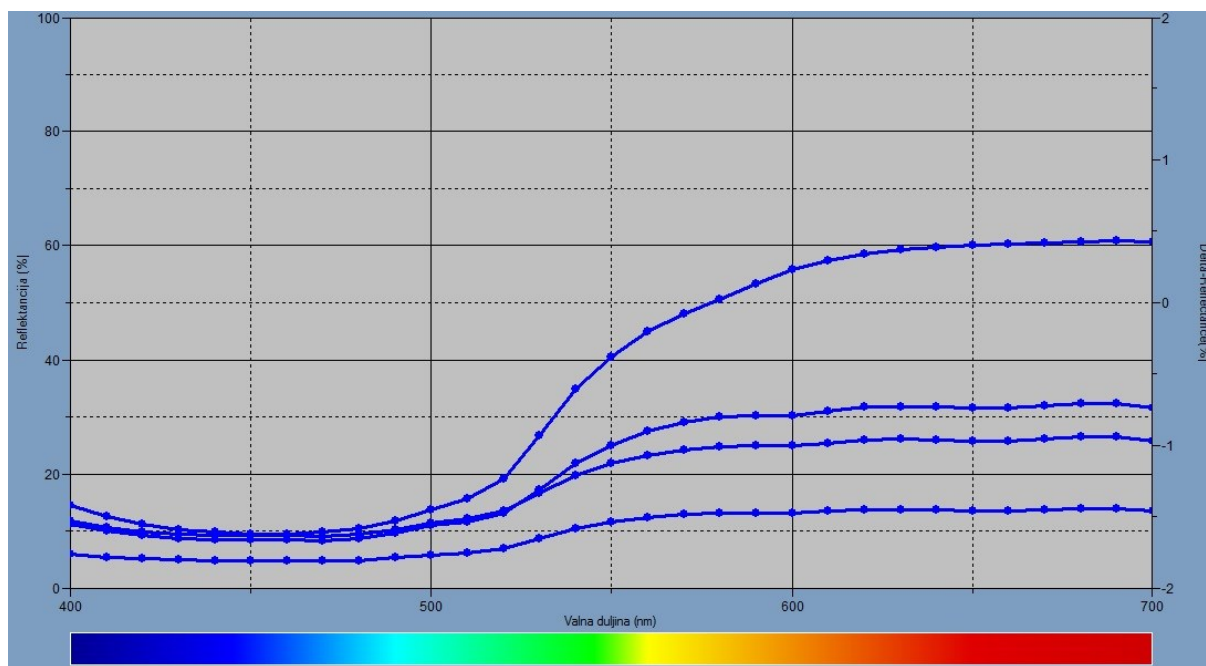
Slika 10. Određivanje teksturnih svojstava uzorka 3.



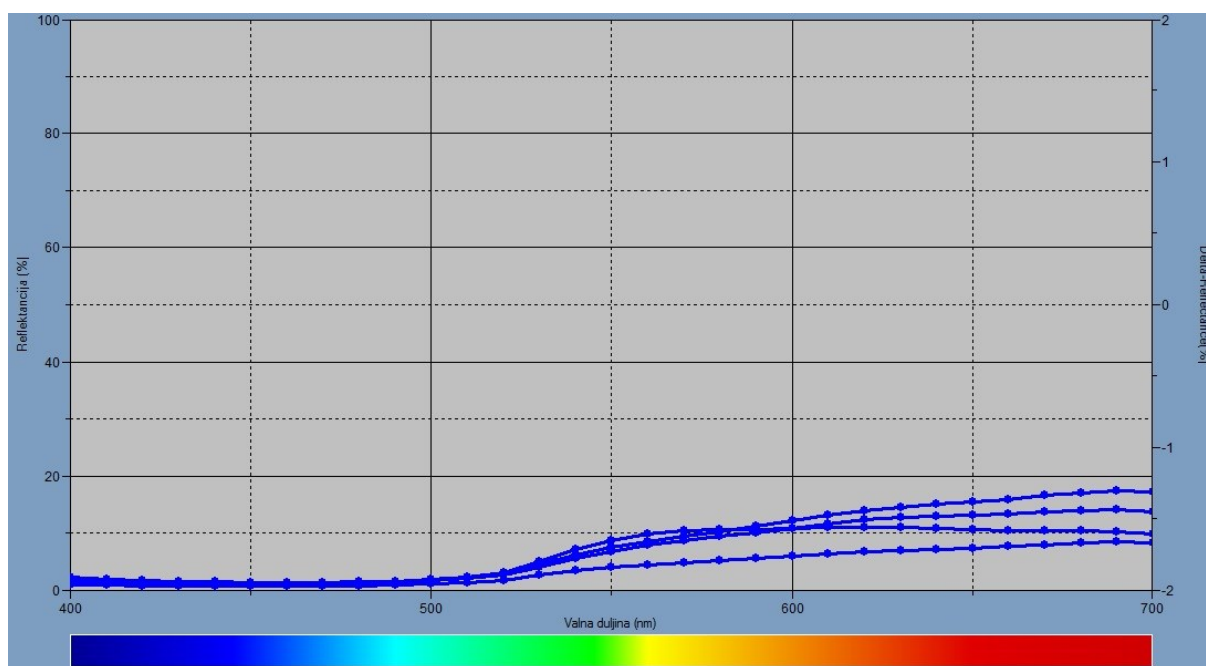
Slika 11. Određivanje teksturnih svojstava uzorka 4.

Tablica 13. Tvrdća i elastičnost voćke kaki.

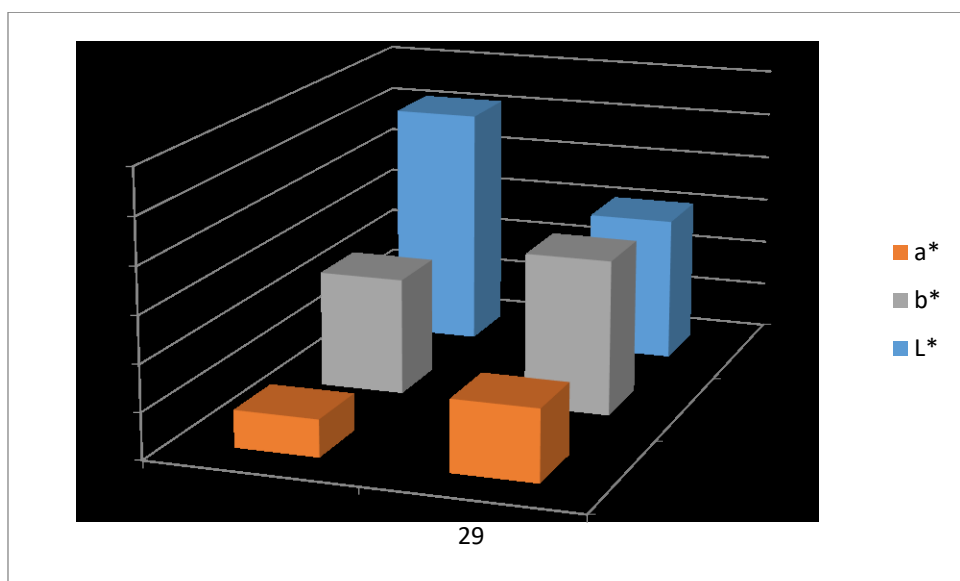
	TVRDOĆA/N	ELASTIČNOST/mm
UZORAK 1	9,53	7,68
UZORAK 2	7,38	7,54
UZORAK 3	6,65	7,23
UZORAK 4	3,03	7,31



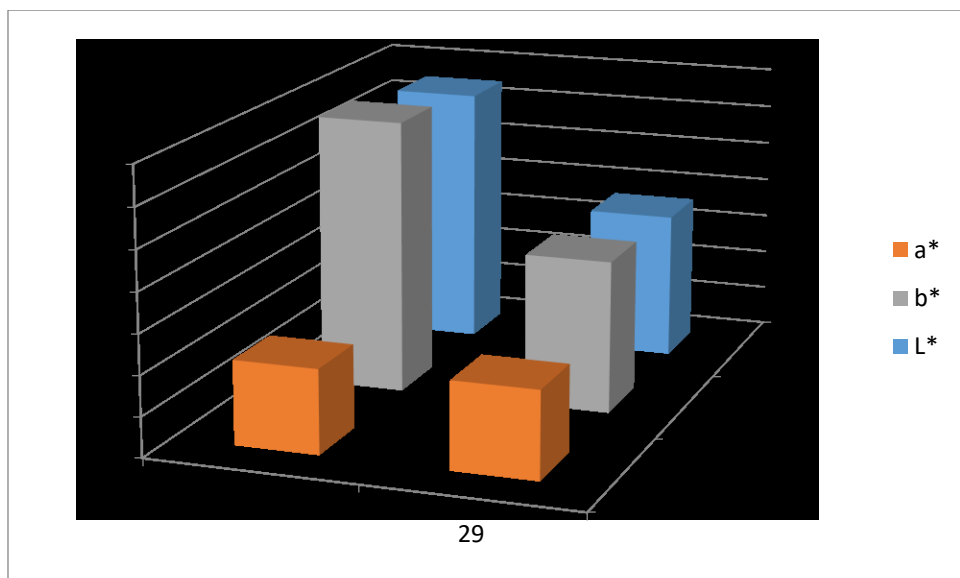
Slika 12. Mjerenje boje spektrofotometrom odmah nakon tretmana HHP.



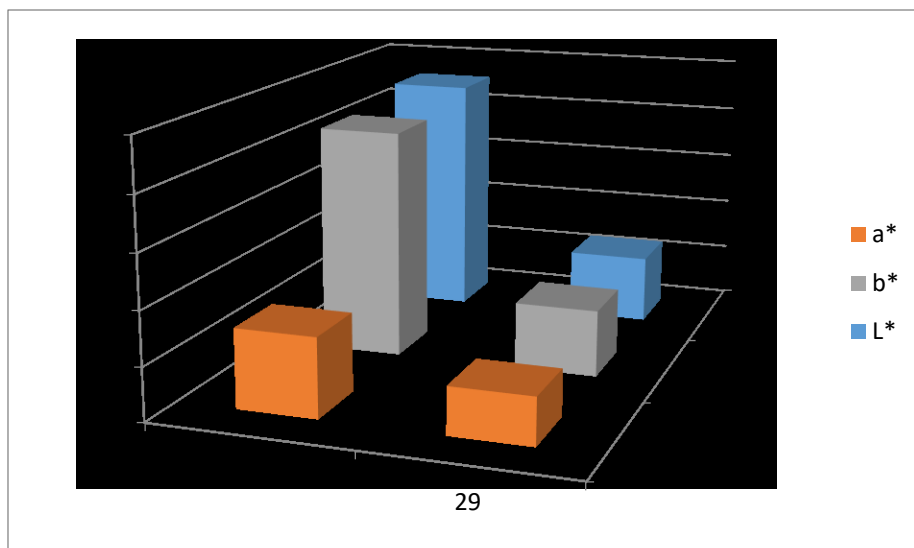
Slika 13. Mjerenje boje uzoraka nakon mjesec dana.



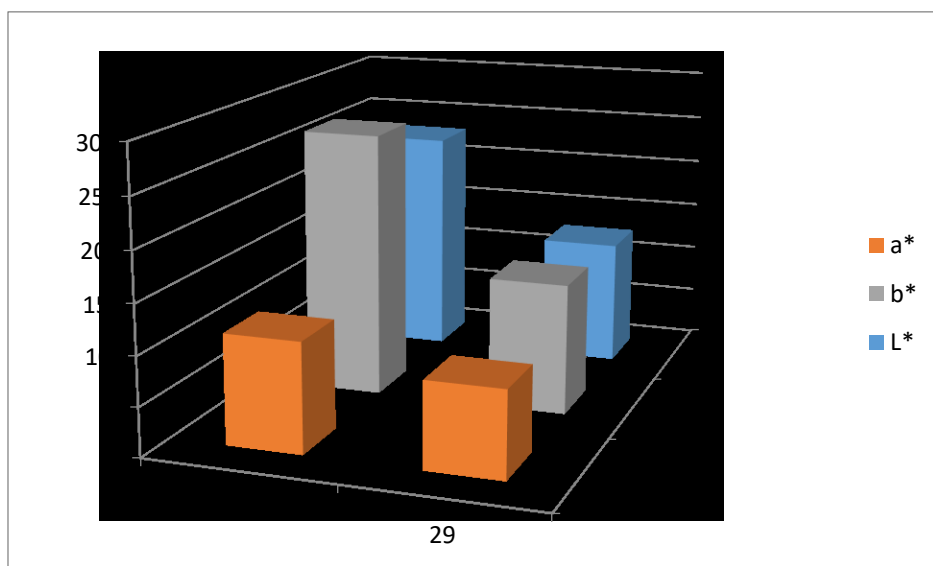
Slika 14. Promjena vrijednosti a^* , b^* i L^* uzorka B tijekom skladištenja.



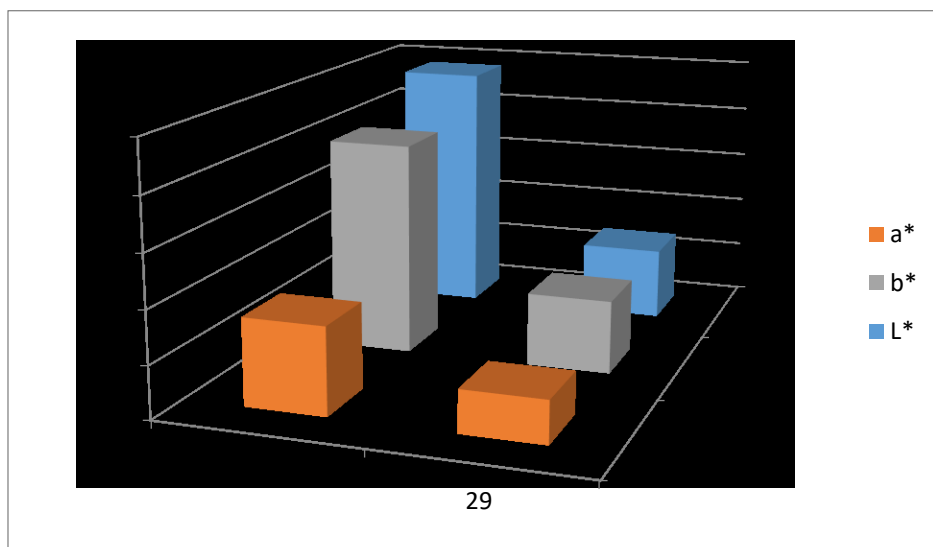
Slika 15. Promjena vrijednosti a^* , b^* i L^* uzorka A1-a tijekom skladištenja.



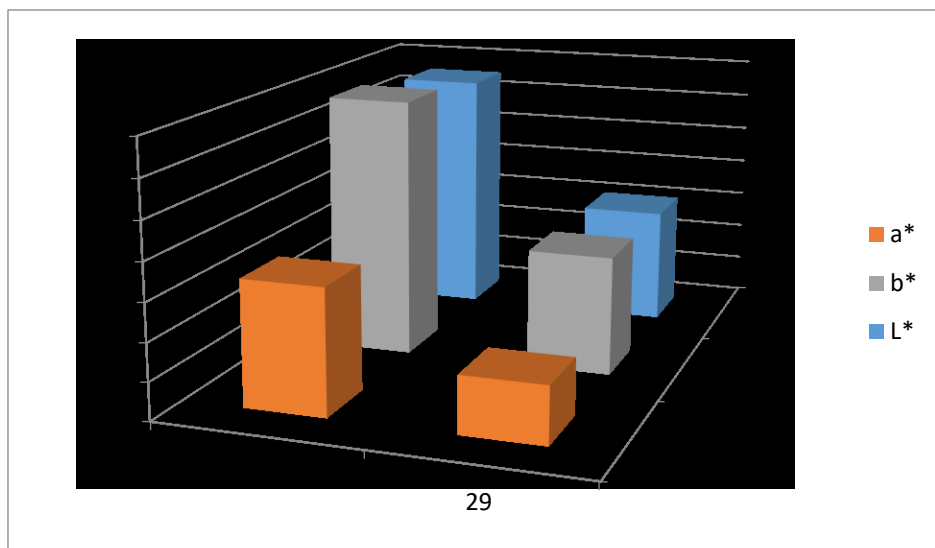
Slika 16. Promjena vrijednosti a^* , b^* i L^* uzorka A1-b tijekom skladištenja.



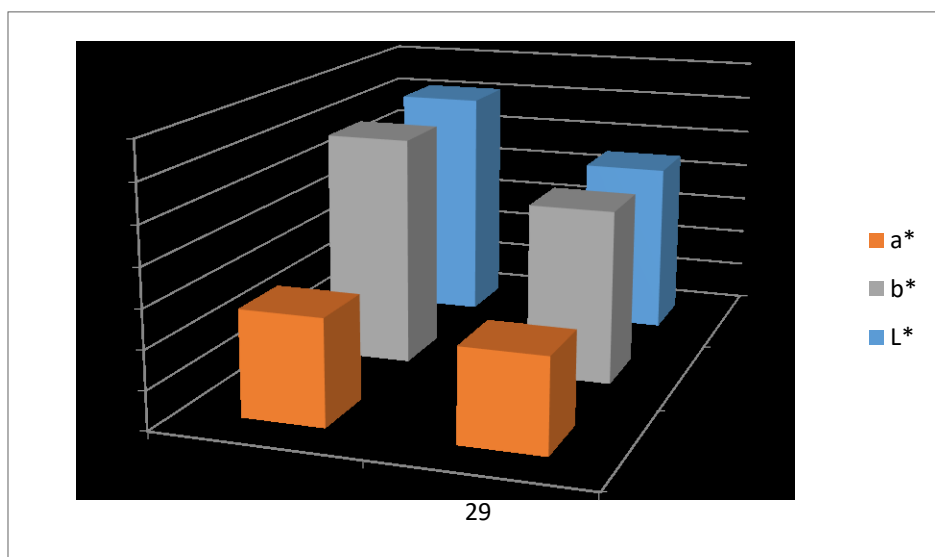
Slika 17. Promjena vrijednosti a^* , b^* i L^* uzorka A2-a tijekom skladištenja.



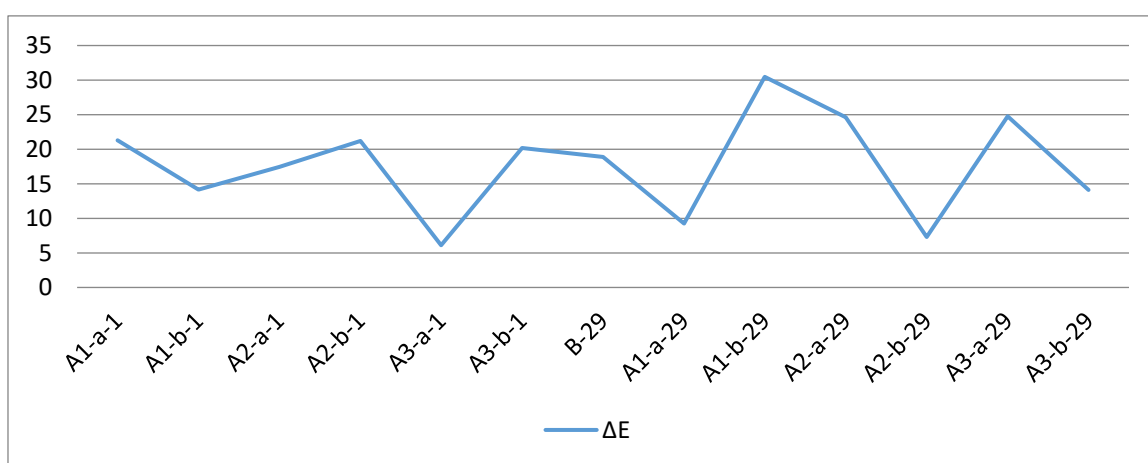
Slika 18. Promjena vrijednosti a^* , b^* i L^* uzorka A2-b tijekom skladištenja.



Slika 19. Promjena vrijednosti a*, b* i L* uzorka A3-a tijekom skladištenja.



Slika 20. Promjena vrijednosti a*, b* i L* uzorka A3-b tijekom skladištenja



Slika 21. Promjena razlike u boji ΔE tijekom skladištenja .

5. RASPRAVA

U tablicama 5 i 6 prikazani se rezultati viskoznosti. Vidljivo je da tijekom skladištenja viskoznost svih uzoraka opada. Najmanji pad ima uzorak A3-a, a najveći B. Voće sadrži prirodne enzime, pektin-metil esteraze, koji mogu hidrolizirati pektine do stanja kada gube sposobnost formiranja gel stanja. Budući da su u netretirano uzorku B ostali prisutni svi prirodni enzimi, viskoznost je tijekom mjesec dana značajno pala, zbog djelovanja pektin-metil esteraze na pektinski gel.

Rezultati fizikalno-kemijskih analiza 100% soka voća kaki prikazani su u tablicama 7 i 8. Vidljivo je da se pH vrijednost uzoraka tretiranih visokim hidrostatskim tlakom tijekom skladištenja nije značajno mijenjala, dok se pH vrijednost netretiranih uzorka promijenila za 2,48 jedinice. Najmanju razliku pH tijekom skladištenja pokazuju uzorci A2-a i A2-b. Tako značajan pad pH netretiranog soka ukazuje na to da je došlo do kvarenja soka zbog prisutstva mikroorganizama.

pH vrijednosti ispod 4 sprječavaju posmeđivanje soka, dok veće vrijednosti utječu na promjenu boje (Komthong i sur., 2005). Voće kaki ima mali udio kiselina u suhoj stvari te sokovi istog spadaju u skupinu slabo kiselih proizvoda. S obzirom da je pH takvog voća 5-6, boja soka je tamnija no samo voće.

Kod svih tretiranih uzoraka vidljiv je blagi, ali zanemariv pad pH vrijednosti. Niže pH vrijednosti imaju pozitivni učinak na produljenje roka trajanja, ali promjena je dovoljno mala da ne utječe na organoleptička svojstva sokova.

U tablicama 9 i 10 prikazane su vrijednosti gustoće uzoraka. Vrijednosti gustoće tretiranih uzoraka kreću se u rasponu od 987 kg/m^3 do 1060 kg/m^3 . Drugim riječima, kod svih uzoraka primjećen je blagi porast gustoće nastao zbog djelovanja visokog tlaka na pulpu u sokovima, ali te male promjene tijekom skladištenja su zanemarive. Najmanja razlika gustoća izmjerena je kod uzoraka A1-a i A1-b.

Netretirani uzorak B pokazuje malo veći porast gustoće nakon mjesec dana, što je uz ostalo i posljedica razvoja mikroorganizama pa je samim time veća masa tvari prisutna u određenom volumenu.

Tablice 11 i 12, te slike 6 i 8, prikazuju veličinu čestica uzoraka A1-a, A2-a, A3-a i B. Kako bi odredili veličinu nekog tijela jednim brojem i jedinicom, potrebno ga je pretvoriti u oblik kugle te odrediti promjer te kugle (Rawle). Čestice 100%-tnih uzoraka soka voća kaki su

približno iste veličine te se ista vrlo malo mijenja tijekom skladištenja. Razlog tome je slučajna pogreška, jer tijekom mjerenja nije uzet reprezentativni uzorak iz svakog pojedinog uzorka, a prethodno nije provedena homogenizacija, pa razlike u veličini čestica možemo zanemariti.

Slike 8-11 prikazuju krivulje ovisnosti deformacije o sili u vremenu. Tvrdoća je definirana silom koja je potrebna da dođe do deformacije proizvoda ili prodiranja u proizvod (Kilcast, 2004.). Sila potrebna za pucanje materijala proporcionalna je dakle tvrdoći materijala. U tablici 13 se vidi da je potrebna sila za prodiranje u uzorak 3-9N. Uzorak 1 je samo srce ploda te je ono najčvršće, dok je uzorak 4 vanjski mekaniji dio ploda. Nakon 15 sekundi djelovanja sile, došlo je do pucanja svih uzoraka. Svi ispitani uzorci pripadaju skupini mekih, duktilnih materijala, jer je za postizanje točke pucanja potrebna manja sila, a u konačnici dolazi do loma uzorka.

Elastičnost je mehaničko svojstvo teksture i odnosi se na brzinu vraćanja sonde poslije primjene sile deformacije i stupanj do kojega se deformirani proizvod vraća u stanje prije deformiranja nakon uklanjanja sile deformacije. Elastičnost ploda kakija iznosi 7,23-7,68 mm.

Rezultati mjerenja boje prikazani su na slikama 12-21. Koordinata L^* predstavlja svjetlinu uzorka (MacDougall, 2002.). Vrijednosti L^* su se nakon tretiranja visokim hidrostatskim tlakom kod svih uzoraka razlikovale od netretiranog uzorka, te su se se tijekom skladištenja smanjile. Niža L^* vrijednost označava tamniju obojenost. Kod netretiranog uzorka B, također je tijekom skladištenja došlo do redukcije boje, odnosno svjetline. Uzorak A2-a, tretiran 4 min sa srednjim tlakom, pokazuje najveću razliku vrijednosti L^* odmah nakon tretiranja. Potom slijedi uzorak A3-b pa A1-a. Najmanju razliku nakon tretiranja pokazuje uzorak A2-b. Tijekom skladištenja u trajanju 29 dana, boja se dodatno reducirala, pri čemu je najveći pad L^* vrijednosti zabilježen kod uzorka A2-b tretiranog 8min, slijedi nešto manj pad kod uzorka A1-b, a najmanja daljnja degradacija boje je kod uzorka A3-b. Sumarno gledajući, najveću razliku u svjetlini pokazuje uzorak A3-b tretiran najvećim tlakom, 400 MPa kroz 8 min, a najmanju razliku pokazuje uzorak A2-b, tretiran tlakom 300 MPa 8 min.

Vrijednost a^* označava odnos crvene i zelene boje. Pozitivna vrijednost a^* predstavlja crvenu, a negativna vrijednost a^* zelenu boju (MacDougall, 2002.). Nakon tretiranja HHP-om svi uzorci su imali veću a^* vrijednost, međutim ista se tijekom skladištenja smanjivala, ali je ostala pozitivna. Najveći porast odmah nakon tretiranja zabilježen je kod uzorka A3-a.

Vrijednost b^* predstavlja odnos žute i plave boje. Pozitina vrijednost b^* označava žutu, a negativna vrijednost b^* plavu boju (MacDougall, 2002.). U usporedbi s netretirani uzorkom, svim uzorcima se nakon tretiranja HHP-om vrijednost b^* povećala te je tijekom skladištenja došlo do blagog pada ispod početne vrijednosti netretiranog uzorka. Najmanji pad primjećen je kod uzorka A3-b. S druge strane, kod netretiranog uzorka je tijekom skladištenja došlo do porasta vrijednosti b^* , što znači da su formirani novi pigmenti zbog neenzimskog posmeđivanja.

ΔE vrijednosti prikazuju ukupnu razliku obojenosti uzoraka odmah nakon tretiranja i nakon 29 dana. Najveće razlike u obojenosti odmah nakon tretiranja prisutne su kod uzoraka A1-a, A2-b i A3-b u odnosu na netretirani uzorak, dok je najmanju razliku pokazao uzorak A3-a. Tijekom skladištenja vrijednosti variraju od porasta do pada, pri čemu je najveći porast zabilježen kod uzorka A3-a, a najveći pad kod uzorka A2-b. Tako visoke vrijednosti ΔE znače veliku razliku obojenosti uzoraka nakon tretiranja visokim hidrostatskim tlakom.

6. ZAKLJUČAK

Visoki hidrostatski tlak je nova i jedinstvena tehnologija koja se koristi kao zamjena za sterilizaciju temperaturom. Kombinirajući parametre (visina tlaka, vrijeme) moguće je produljiti trajnost 100%-tnog soka voća kaki skladištenjem pri niskoj temperaturi. Utjecaj tlaka na promjenu pH bio je minimalan i to je najjači pokazatelj održivosti soka tijekom skladištenja, jer nizak pH netretiranog uzorka nakon 29 dana, ukazuje na razvoj mikroorganizama-uzročnika kvarenja. Kao najbolja kombinacija pokazala se ona u kojoj je primjenjen tlak od 300MPa u trajanju tretiranja 8min.

Reološka svojstva (viskoznost, gustoća) su nakon tretiranja HHP-om približno jednaka kao i svojstva netretiranog uzorka, međutim tijekom skladištenja su održana, ili su se beznačajno smanjila, za razliku od netretiranog soka kod kojeg je zabilježena nepoželjna promjena.

Djelovanjem visokog hidrostatskog tlaka na uzorke došlo je do promjene boje svih uzoraka, koji su postali tamniji. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da tijekom skladištenja vrijednost L^* dodatno opada. Najmanji pad L^* vrijednosti i najmanja ukupna razlika obojenosti ΔE zabilježena je kod uzorka tretiranog tlakom 300 MPa kroz 8 min.

7. REFERENCE

Balasubramaniam, V.M., Barbosa-Cánovas, G.V., Lelieveld, H. L.M. (2016), High pressure processing of food, Principles, Technology and Applications, 1.izd., Springer, New York

Barbosa-Canovas, G.V. (2007) Rheology of Fluid and Semisolid Foods Principles and Applications, 2.izd., Department of Food Science and Technology Cornell University Geneva, NY,USA

Barnes, H.A., Hutton, J.F., Walters, F.R.S. K. (1989) An introduction to rheology, Amsterdam, 1.izd., Elsevier, The Netherlands

Kilcast, D. (2004) Texture in food Volume 2: Solid foods, 1.izd., Woodhead Publishing, Cambridge England

Komthong, P., Igura, N., Shimoda, M. (2005) Effect of ascorbic acid on the odours of cloudy apple juice. *Food Chem.* **100**, 1342–1349

Koutchma, T. (2014) Adapting High Hydrostatic Pressure (HPP) for Food Processing operations, 1.izd., Elsevier, Canada

MacDougall, D.B. (2002) Colour in food Improving quality, 1.izd., Woodhead Publishing, Cambridge England

Pravilnik o voćnim sokovima i nektarima te njima srodnim proizvodima (2005) *Narodne novine* **152**, Zagreb (NN 153/05)

Pravilnik o voćnim sokovima i njima sličnim proizvodima namijenjenim za konzumaciju (2011) *Narodne novine* **55**, Zagreb (NN 55/11)

Rawle, D. Basic principles of particle size analysis, Malvern Instruments, U.K.